

補助事業番号 2019M-178

補助事業名 2019年度 異常光熱電効果により高効率に発電するマルチ機能材料の開発
補助事業

補助事業者名 山梨大学クリーンエネルギー研究センター 入江 寛

1 研究の概要

熱電変換技術は、有効に利用されていない熱エネルギー（産業排熱など（これら約60%の排熱が未利用）もしくは再生可能エネルギーである太陽熱や地熱）を直接電気エネルギーに変換でき、かつ騒音・振動・排出物を伴わないゼロエミッションであるため、持続発展可能な社会に不可欠なエネルギー循環システムの構成要素として、大きな期待が寄せられている。しかしながら、現状では、熱電モジュールの実用化においては毒性が強い、高温領域では化学的不安定なビスマス-テルル系が主流であるため問題がある。また、ビスマス-テルル系を凌駕するような高効率な熱電変換材料は多くは見出されていないのが現状である。それは、高効率な熱電変換特性を示すには高いゼーベック係数、高い電気伝導性を同時に満足する必要があるが（ゼーベック係数は熱起電力の、電気伝導性は電流の流れやすさの指標であり、電力は起電力×電流である）、それらの物性はトレードオフ（電気伝導性の増加に伴うゼーベック係数低下およびその逆も不可避）、同時に満足することは困難であるためである。一方で、光によって熱電物性が制御できることが報告されているが、一般的にはここでも光励起キャリアにより電気伝導性は向上するが、ゼーベック係数は低下してしまう（正常光熱電効果）。その中でシリコンや鉛クロム酸化物など数例に限り光照射により電気伝導性とゼーベック係数が共に増加すること（異常光熱電効果）が報告されている。我々は酸化白金/酸化タングステン積層膜が異常光熱電効果を発現すること、更に酸化白金の膜厚制御によってn型とp型が作り分け可能であることを見出している。これは温度差由来の通常の熱電効果による発電に、光照射による異常光熱電効果の発電が加算されること、更にはn型p型熱電材料一対から熱電素子が構成されるため酸化白金/酸化タングステンの積層だけで熱電素子を作製できるというメリットがある。またこの系では異常光熱電効果発現に重要な役割を果たす光励起電子をフォトクロミック反応に使えば遮光機能を発現し、そのまま電子を取り出せば太陽電池となる。すなわち、太陽熱から電力を獲得する際に異常光熱電効果によるプラスアルファの電力が加算されるとともに、フォトクロミック反応を進行させれば太陽光を遮光でき、もしくは太陽電池としての電力獲得可能といったマルチ機能を有するスマート材料が創製できる。このことによって、環境ハーベスティング技術の確立の一助となる。

2 研究の目的と背景

様々な形態で環境中に存在するエネルギーを電力に変換する環境ハーベスティング技術は、充電・電池交換・燃料補給を必要としない電源として、ユビキタスネット社会やモノのインターネット（Internet of things, IoT）の実現に必須の技術となっている。その中で太陽熱など再生可能エネルギーや身のまわりの未利用熱を電気に直接変換できる熱電変換技術への期待が高まっている。

それは、熱電変換は構造が簡単で駆動部分がなく小型軽量であるためである。また、身の回りの熱を回収し電力に変換できるため充電・電池交換・燃料補給不要の自立したデバイスが構築可能となるからである。一方で、熱電変換効率が低いという問題がある。

本補助事業で提案する異常光熱電効果を発現させれば、熱電変換物性を光によって向上させ、身の回りの熱を電力へ変換するだけでなく、光をも利用して電力へ変換できるようになり、獲得できる電力が増大する。そこに遮光機能や太陽電池としての機能などを付加することによって、例えば遮光機能や太陽電池機能を発現しつつ発電機能が向上したスマートウィンドウなど製作可能となる。

具体的には酸化白金 (PtO_x) / 酸化タングステン (WO_3)、白金 (Pt) / WO_3 の積層により熱電効果による電力に加え、異常光熱電効果による電力を獲得すると共に、プラスアルファの機能、例えば遮光機能などマルチ機能を有するスマート材料を創製する。また酸化白金や酸化タングステン変更により異常光熱電効果の性能向上およびマルチ機能強化を目指す。

3 研究内容

(1) 酸化白金膜の膜厚制御による熱電物性向上

WO_3 薄膜上にアルゴン中Ptターゲットをスパッタすることにより PtO_x (50~250 nm) / WO_3 を作製し、その光熱電物性評価を行った。アルゴン中Ptターゲットをスパッタすることにより作製できる薄膜 PtO_x の組成をX線光電子分光法により詳細に解析したところ、組成傾斜膜となっており WO_3 界面に近いほど PtO_x 中の x 量が大いことが明らかとなった ($x=0.2\sim 0.5$)。クロミック反応を進行させたのち ($\text{WO}_3 \rightarrow \text{H}_y\text{WO}_{3-\delta}$) 光熱電物性を評価したところ、 PtO_x 膜厚 50 nm での $\text{PtO}_x/\text{H}_y\text{WO}_{3-\delta}$ では n 型異常光熱電効果を示した。一方、 PtO_x 膜厚 90 nm 以上では、 $\text{PtO}_x/\text{H}_y\text{WO}_{3-\delta}$ では p 型異常光熱電効果を示した。また、 PtO_x 膜厚 90 nm 以上の PtO_x 膜厚依存性では、膜厚の増加により S はわずかながら増加し、 σ は大幅に向上、さらに光照射 on と off による S および σ の差 ($S_{\text{photo}} - S_{\text{ave}}$, $\sigma_{\text{photo}} - \sigma_{\text{ave}}$) も大きくなり、異常光熱電物性は向上した。

(2) 酸化白金膜組成を制御した光熱電物性

上記の酸化白金膜 PtO_x ($x = 0.2\sim 0.5$) では膜厚により n 型、 p 型の異常光熱電効果が認められたが、何が n 型、 p 型を決めているのか確認するため PtO/WO_3 , Pt/WO_3 を作製し検証を行った。

- ① WO_3 薄膜上に今回は酸素 (O_2) 中でPtターゲットをスパッタした。この O_2 スパッタにより PtO (PtO_x において $x = 1$) ができることをX線回折により確認した。この PtO の膜厚を 40~90 nm 変化させて PtO/WO_3 を作製し、クロミック反応進行させた後 ($\text{PtO}/\text{H}_y\text{WO}_{3-\delta}$) にその光熱電物性評価を行った。PtO 膜厚 40, 60 nm では n 型異常光熱電効果、PtO 膜厚 90 nm では p 型異常光熱電効果を確認することができた。ここでPtOは p 型、 $\text{H}_y\text{WO}_{3-\delta}$ は n 型であることをすでに確認している。以上の結果から、 PtO_x ($X= 0.2\sim 0.5, 1$) の膜厚が薄い領域 (概ね ~60 nm) では下地の $\text{H}_y\text{WO}_{3-\delta}$ の n 型が寄与し、厚い領域 (概ね 90 nm 以上) では PtO_x の p 型が寄与し

ていることが想定された。

②金属Pt (Pt^0)を WO_3 薄膜上に積層することを試みた。ここでは、ここでは塩化白金酸 (H_2PtCl_6 , Pt^{4+})を光還元法によって WO_3 上にPtとして析出させた(Pt/WO_3)。X線光電子分光法を用いて解析したところ、確かにPtとして析出していることが明らかとなった。また、走査型顕微鏡により Pt/WO_3 表面を観察したところスパッタ膜とは異なり、Ptは一様な膜にはならずアイランド状にPtが堆積していた。クロミック反応進行後($Pt/H_yWO_{3-\delta}$)の光熱電物性評価を行ったところ、n型異常光熱電効果が観察できた。

4 本研究が実社会にどう活かされるかー展望

本研究の成果を活かして、熱電モジュール化(p, n型一対の熱電変換素子を用途に応じて十数個直列接続)できれば、環境発電(エナジーハーベスティング)のための一技術、すなわち、身の回りの未利用微小熱エネルギーを用い、その微小熱を電力に変換する技術となり得る。それによって、電池交換が不要で低消費電力の小規模独立システムとしての普及が想定される。熱電発電技術は、「熱のあるところに電気あり」と言われるように、熱さえあれば電力に変換でき、かつ、熱を電力に直接変換するために二酸化炭素排出がなく、駆動部が小さく振動もないため故障もなく信頼性も高い技術である。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

研究代表者は山梨大学クリーンエネルギー研究センターに属し、本学は「地域の中核」として地域の知の拠点としての役割を求められている。またクリーンエネルギー研究センターはその文字のとおりクリーンなエネルギーを獲得する材料やプロセスを研究する機関である。この観点から、本研究は地域の知の拠点として県内の新産業創成に資することを意図し、さらには熱を電力に直接変換するクリーンエネルギー獲得するものであり、まさに研究代表者の研究の主流である。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

【発表論文(欧文)】

1.“Controllable Anomalous n- and p-type Photo-Thermoelectric Effects of Platinum Oxide and Tungsten Trioxide Layers with and without Chromic Reaction”

Kohei Shimoyama, Hiroshi Irie

Chemistry of Materials, 31, 6202–6209 (2019)

【国際学会発表】

1.“Anomalous Photo-Thermoelectric Effects of Platinum Oxide on Tungsten Trioxide, Controllability of n- and p-type Thermoelectricity”

Hiroshi Irie, Kaichi Omura, Kohei Shimoyama

The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13), Ginowan, Okinawa, Japan,

2019/10/27-11/1, 29-P-S25-01

2. “Anomalous N-Type and P-Type Photo-Thermoelectric Effect By Controlling Charge Transfer Direction in Platinum-Oxide and Tungsten-Oxide Layered Thin Film”

Kaichi Omura, Kohei Shimoyama, Hiroshi Irie

Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid State Science (PRiME 2020), Honolulu, Hawaii, USA (Digital Meeting), 2020/10/4-9, L04-3119

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

なし

(2) (1)以外で当事業において作成したもの

“Controllable Anomalous n- and p-type Photo-Thermoelectric Effects of Platinum Oxide and Tungsten Trioxide Layers with and without Chromic Reaction”

Kohei Shimoyama, Hiroshi Irie

Chemistry of Materials, 31, 6202-6209 (2019)

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 山梨大学クリーンエネルギー研究センター
(ヤマナシダイガククリーンエネルギーケンキュウセンター)

住 所： 〒400-8511
山梨県甲府市武田4-3-11

担 当 者： 教授 入江 寛 (イリエ ヒロシ)

担 当 部 署： 太陽エネルギー変換研究部門
(タイヨウエネルギーヘンカンケンキュウブモン)

E - m a i l: hirie@yamanashi.ac.jp

U R L: <http://www.scgroup.yamanashi.ac.jp/>